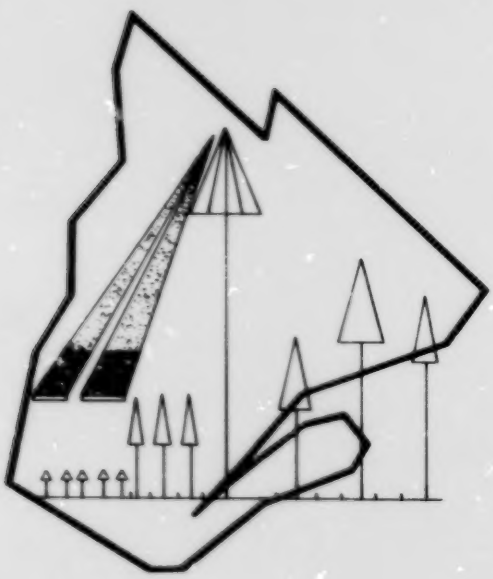
Différence intra-échantillons lors d'échantillonnage de résidus de 2,4,5-T en milieu aquatique

L. LABERGE



Québec

85-1640/

DIFFÉRENCE INTRA-ÉCHANTILLONS LORS D'ÉCHANTILLONNAGE DE RÉSIDUS DE 2,4,5-T EN MILIEU AQUATIQUE

Par: Luc Laberge, biologiste

GOUVERNEMENT DU QUÉBEC
MINISTERE DE L'ÉNERGIE ET DES RESSOURCES
SERVICE PÉPINIÈRES ET REBOISEMENT

Québec, Mai 1984

RÉSUMÉ

Lors d'entretien de plantation par voie chimique, le M.E.R. effectue des contrôles de résidus de phytocides dans l'environnement. Cette expérience a été menée pour vérifier la représentativité des échantillons ponctuels récoltés lors de ces contrôles. Il s'agissait de déterminer les résidus dans quatre échantillons identiques récoltés à moins d'une minute d'intervalle pour deux types de milieux aquatiques. Le produit utilisé lors de ce projet était du 2,4,5-T (acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique) au taux de 2,4 $kg \cdot ha^{-1}$. Les concentrations retrouvées en milieu lentique (mare sans écoulement) étaient de 340, 345, 297 et 355 µg/l alors qu'en milieu lotique (ruisseau) elles étaient de 0,1, < 0,1, 0,1 et < 0,1 µg/l. La moyenne des concentrations en milieu lentique était de 334 ± 41 µg/l pour une limite de confiance de 95%. L'augmentation de la précision des résultats par une augmentation du nombre d'échantillons serait donc relativement faible.

TABLE DES MATIÈRES

	Page
RÉSUMÉ	ii
1. INTRODUCTION	1
2. MATÉRIEL ET MÉTHODES	2
2.1 Description du projet	2
2.2 Méthode d'échantillonnage	2
2.3 Matériel et technique d'échantillonnage	3
2.4 Méthode d'analyse	4
3. RÉSULTATS	5
4. ANALYSE DES RÉSULTATS	6
5. CONCLUSION	7
BIBLIOGRAPHIE	8

1. INTRODUCTION

Dans le cadre des travaux de dégagement de la régénération de conifères par voie chimique, le ministère de l'Energie et des Ressources (M.E.R.) effectue depuis quelques années un contrôle des résidus de ces produits dans l'environnement (Léveillé et Laberge, 1983; Léveillé et Laberge, 1984; Laberge, 1980).

L'échantillonnage et l'analyse des résidus de phytocides en milieu naturel sont très coûteux et le nombre d'échantillons est donc restreint. En milieu aquatique,seuls des échantillons ponctuels d'un litre sont récoltés. Le but de ce travail est de vérifier si cette procédure entraîne un biais dans l'interprétation des niveaux de contamination mesurés.

La représentativité de ces échantillons ponctuels a donc été vérifiée en comparant les résultats d'analyse de plusieurs échantillons identiques. Le site échantillonné, le temps après traitement et les méthodes d'échantillonnage et d'analyse devaient donc être les mêmes pour permettre une interprétation juste des résultats.

2. MATERIEL ET METHODES

2.1 Description du projet

L'échantillonnage a été effectué sur un projet de pulvérisation terrestre d'une superficie totale de 145 ha. Le projet a été réalisé par le M.E.R. en 1983 dans le canton Bungay de l'unité de gestion Grand-Portage. Les travaux ont été exécutés avec un appareil de type barillet marque Boomjet^{MD}, pulvérisant 2,4 kg d'ingrédients actifs de 2,4,5-T (acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique) par hectare. Le taux d'application était de 567 litres de bouillie par hectare. Ce dosage ne fut utilisé que sur les premiers blocs couvrant 47 ha et à l'intérieur desquels étaient situées les stations d'échantillonnage.

2.2 Méthode d'échantillonnage

Deux milieux aquatiques différents et représentatifs des milieux habituellement échantillonnés par le M.E.R. ont été retenus. Quatre échantillons identiques ont été récoltés presque simultanément à moins d'une minute d'intervalle dans chaque milieu (lentique et lotique). Le choix de la période et du site d'échantillonnage devait permettre de maximiser les chances de retrouver des résidus de 2,4,5-T.

En milieu lentique, une mare d'eau stagnante, d'une superficie de 61,5 m^2, a été échantillonnée après avoir été pulvérisée sur environ 75% de sa superficie. Les échantillons ont été récoltés 9 heures après la pulvérisation, soit le 27 juillet 1983 à 11H20 AM. La température de l'eau était de 16°C et le volume de la mare de 27 m^3.

En milieu lotique, un petit ruisseau a été échantillonné immédiatement en aval des blocs pulvérisés. Ce ruisseau avait 10 cm de profondeur par 1 mètre de largeur et était protégé par une bande tampon, non traitée, de 60 m de largeur. Les échantillons ont été récoltés 24 heures après la pulvérisation de 33% de la superficie du projet, soit le 2 août 1983 à 06H30 AM. La température de l'eau était de 15°C. L'échantillonnage a été effectué après une forte pluie (16 mm) ce qui permet habituellement de retrouver de plus fortes concentrations de résidus (Léveillé et Laberge, 1983; Frank and Sirons, 1980; Kimmins, 1975).

2.3 Matériel et technique d'échantillonnage

Pour chacun des sites, les échantillons ont été récoltés de façon consécutive selon le protocole qui suit:

1- Le récipient est étiqueté à l'aide d'un code indiquant sa provenance et le moment de la cueillette.

2- L'échantillon d'eau est recueilli dans un bocal d'un (1) litre de marque Mason^{MD*}.

Le récipient fermé est entré dans l'eau jusqu'à environ 15 cm de profondeur et est ensuite rempli complètement. Un (1) millilitre d'hydroxyde de potassium (KOH 37%) est alors ajouté au liquide recueilli à l'aide d'une pipette pasteur.

3- On visse fermement le couvercle. Notons que le papier d'aluminium «décontaminé» ne doit être manipulé que par les rebords. Un papier déchiré doit être remplacé.

4- Le récipient est alors entièrement recouvert de papier d'aluminium non décontaminé afin d'intercepter la lumière.

5- L'échantillon doit être immédiatement placé dans une glacière pour le conserver à 4°C environ et être acheminé au laboratoire le plus tôt possible (habituellement 24 heures).

* Ce bocal a été préalablement décontaminé avec de l'alcool, suivi d'un rinçage à l'acétone et finalement d'un dernier rinçage à l'hexane. Un papier d'aluminium «décontaminé» a été inséré entre l'ouverture et le couvercle. Ces manipulations ont été exécutées en laboratoire.

2.4 Méthode d'analyse

Le dosage du 2,4,5-T dans l'eau a été effectué par le Centre de Toxicologie du Québec qui est affilié au Centre Hospitalier de l'Université Laval.

Principes: Les esters possiblement présents sont transformés en acide par hydrolyse en milieu basique. L'acide est ensuite méthylé par le trifluorure de bore dans le méthanol. L'ester méthylique ainsi formé est dosé par capture électronique.

Domaine d'application: Acide 2,4,5-trichlorophénoxyacétique total (y compris esters) dans l'eau.

Limite de détection: 0,1 µg/l pour un échantillon de 100 ml.

Résumé de la méthode:

1) Extraction du 2,4,5-T (esters et acide)
   - Ajouter un standard interne (2,4-DB) à l'échantillon d'eau acidifié à pH 2;
   - Extraire avec du chlorure de méthylène.
2) Hydrolyse des esters en acide
   - Ajouter du KOH aqueux à la phase organique;
   - Evaporer le chlorure de méthylène sur une plaque chauffante;
   - Chauffer à ébullition pendant 5 minutes.
3) Nettoyage
   - Laver la phase aqueuse au chlorure de méthylène;
   - Acidifier la solution à pH 2;
   - Extraire avec du chlorure de méthylène;
   - Assécher l'extrait organique avec Na_2SO_4;
   - Décanter et amener à sec.
4) Méthylation
   - Reprendre avec 5 ml de méthanol;
   - Méthyler avec le trifluorure de bore;
   - Extraire dans l'hexane.
5) Dosage
   - Doser par chromatographie en phase gazeuse avec détection par capture électronique.

3. RÉSULTATS

Tableau I: Concentrations de 2,4,5-T en milieu lentique (mare directement traitée) dans 4 échantillons identiques.

Nº DE L'ÉCHANTILLON	CONCENTRATION (µg/l ou ppb)	TEMPS APRÈS TRAITEMENT (heures)
M1*	340	9
M2	345	
M3	297	
M4	355	
Moyenne	334 ± 41 (limite de confiance 95%)	

* Ce résultat a été vérifié par un laboratoire indépendant (ECO-RECHERCHES INC.) qui a retrouvé 240 µg/l.

Tableau II: Concentrations de 2,4,5-T en milieu lotique (ruisseau avec bande-tampon) dans 4 échantillons identiques.

Nº DE L'ÉCHANTILLON	CONCENTRATION (µg/l ou ppb)	TEMPS APRÈS TRAITEMENT (heures)
R1	< 0,1	24
R2**	0,1	
R3	< 0,1	
R4	0,1	

Aucun traitement mathématique possible

** Ce résultat a été vérifié par un laboratoire indépendant (ÉCO-RECHERCHES INC.) qui a retrouvé 0,08 µg/l. La limite de détection était de 0,07 µg/l pour cette vérification.

4. ANALYSE DES RÉSULTATS

Les résultats obtenus en milieu lentique démontrent qu'il y a peu de variation entre les échantillons récoltés. La moyenne est de 334 ± 41 µg/l (n = 4) pour une limite de confiance de 95%. La précision de la moyenne est de 88%.

Les résultats obtenus en milieu lotique démontrent les mêmes tendances. Toutefois, parce que les concentrations sont à la limite de détection, il est impossible de quantifier la différence entre ces échantillons.

En 1979, le Service d'entomologie et de pathologie (S.E.P.) du ministère de l'Energie et des Ressources a effectué deux expériences similaires avec un insecticide (fénithrotion) en milieu lotique et les résultats étaient à peu près équivalents (Gaboury, G., communication personnelle). La moyenne des résidus était de 13,0 ± 0,7 µg/l (n = 10) dans un cas et de 8,6 ± 0,4 µg/l (n = 11) dans l'autre cas, pour une limite de confiance de 95%. La précision de la moyenne de ces expériences était de 95%. L'utilisation de 21 échantillons plutôt que 4, comme c'est le cas ici, a permis une bonne précision de la moyenne. L'écart le plus grand p/r à la moyenne a été d'environ 15% dans l'étude du S.E.P., alors qu'il a été de 11% en milieu lentique dans ce cas-ci.

5. CONCLUSION

Il y a peu de variation des concentrations de 2,4,5-T pour des échantillons ponctuels identiques, autant en milieu lentique (mare) que lotique (ruisseau). L'augmentation de la précision des résultats par une augmentation du nombre d'échantillons serait relativement faible.

L'objectif des contrôles de résidus en milieu naturel est habituellement de vérifier l'ordre de grandeur des concentrations et la précision requise dans ce cas est amplement respectée avec les échantillons uniques ponctuels.

Le prélèvement d'un seul échantillon ponctuel, comme il est d'usage, est donc suffisant pour connaitre le niveau de résidus de phytocides dans le milieu aquatique. Cependant il faut porter une attention particulière au protocole d'échantillonnage et utiliser une méthode d'analyse en laboratoire reconnue.

BIBLIOGRAPHIE

FRANK, R. and G.J. SIRONS, 1980. " Chlorophenoxy and chlorobenzoic acid herbicides; their use in eleven agricultural watersheds and their loss to stream waters in Southern Ontario, Canada 1975-1977". In: The science of the total environment, Elsevier Scientific Publishing Co., Amsterdam, Vol. 15, No. 2, pp. 149-167.

KIMMINS, J.P., 1975. " Review of the ecological effects of herbicide usage in forestry". Fisheries and Environment Canada, Can. Pacific Forest Research Center, information report BC-X-139, 44 p.

LABERGE, L., 1980. " Échantillonnage des résidus de 2,4-D et de 2,4-DP dans l'eau suite à un arrosage aérien dans la province de Québec". Document interne, Gouvernement du Québec, ministère de l'Energie et des Ressources, Service de la restauration, 39 p.

LÉVEILLÉ, P. et L. LABERGE, 1983. " Résidus de 2,4-D et 2,4-DP en milieu aquatique lors d'entretien de plantation par voie aérienne (1981)". Gouvernement du Québec, ministère de l'Energie et des Ressources, Service pépinières et reboisement, publication No. 3301, 48 p.

LÉVEILLÉ, P. et L. LABERGE, 1984. " Comportement du 2,4,5-T en milieu aquatique après des pulvérisations terrestres et aériennes en milieu forestier au Québec, 1982". Gouvernement du Québec, ministère de l'Energie et des Ressources, Service pépinières et reboisement, publication No. 3303, 28 p.